

М. М. ЯКШИН

ОБ АТОМНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И СВЯЗЕВОЙ РЕФРАКЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ*

На прошлом Совещании я имел честь докладывать об измерении диэлектрических постоянных комплексных соединений платины в кристаллическом состоянии и показать, что на величине этой физической характеристики кристалла весьма четко отражается изомерия комплексных соединений. Все измеренные соединения трансряда обладают более низкой диэлектрической постоянной, чем соответствующие соединения цисряда. Измерения показателей преломления и плотности комплексных соединений вместе с измерениями ДК позволили вычислить приближенные значения диэлектрической поляризации и разделить ее на электронную и атомную части, а также показать, что отношение полной поляризации к электронной можно рассматривать как меру ионного характера связей в кристалле. Материал, доложенный второму Совещанию, охватывал преимущественно соединения двухвалентной платины. К настоящему времени удалось накопить данные и для ряда комплексных соединений четырехвалентной платины, что естественно расширяет область сравнений и выводов.

Имеющиеся в нашем распоряжении цифровые результаты представлены на табл. 1 и 2. Для названных в них соединений приведены значения молекулярного веса M , плотности ρ , диэлектрической постоянной ϵ , показателей преломления N . Последние были определены в лаборатории Г. Б. Бокия. Часть этих данных была уже опубликована мною в одной из предыдущих статей [1]. Однако, для ряда соединений высший показатель N_g не был определен точно, так как мы располагали в то время неполной шкалой эталонных жидкостей и поэтому должны были ограничиться лишь указанием, что тот или другой показатель больше 1.79. В дальнейшем ходе работ шкала эталонов была пополнена, были сделаны дополнительные измерения, и теперь для большинства соединений даны уже точнее значения всех показателей.

По светопреломляющей способности огромное большинство исследованных нами комплексных соединений платины принадлежит к оптически двухосным кристаллам (26 из 38), меньшее число к односным (6 из 38) и лишь четыре — оптически изотропны. Поэтому в табл. 1 и 2 в последней колонке рассчитаны значения квадрата усредненного показателя преломления для вычисления значения молярной рефракции по формуле Лорентц-Лоренца. Эти последние значения для тех же соединений даны в других двух таблицах (7 и 8) в рубрике, обозначенной символом R . Пока-

* Доложено третьему Совещанию по химии комплексных соединений 16 ноября 1944 г. в Москве.

Таблица 1

Сводка экспериментальных данных

А. Соединения двухвалентной платины

Формула	<i>M</i>	<i>P</i>	<i>ε</i>	<i>N</i>	<i>N_w</i>	<i>N_s</i>	<i>N_g</i>	<i>N_m</i>	<i>N_p</i>	$\pm 2V$	<i>N²</i>
(NH ₃ Cl) ₂ Pt	300.21	3.738	5.23	—	—	—	1.842	4.790	4.745	—	3.476
(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	300.21	3.746	4.34	—	—	—	1.850	4.778	4.706	—	3.461
(NH ₃) ₂ PtCl ₂ ·H ₂ O	352.29	2.57 [2]	10.1	—	1.615	1.597	—	—	—	—	2.589
(NH ₃) ₄ P(Cl) ₂	—	—	6.59	—	—	—	—	—	—	—	—
(NH ₃) ₃ NO ₂) ₂ Pt	—	—	5.42	—	—	—	—	—	—	—	3.042
(NH ₃ Cl)C ₆ H ₅ ClPt	321.29	3.519	3.99	—	1.722	>1.785	1.790	1.742	4.711	+80°	3.038
(NH ₃) ₂ P(Cl ₄)	311.21	3.535	3.99	—	1.706	1.574	—	—	—	—	2.762
(NH ₃) ₂ NO ₂ ClPt	373.43	2.831	7.33	—	—	—	1.790	—	—	—	3.468
(PyCl) ₂ Pt	310.74	3.659	4.79	—	—	—	1.780	>1.786	1.764	—	>2.890
Py ₂ Cl ₂ Pt	424.25	—	3.77	—	—	—	—	—	1.620	—	2.921
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	424.25	3.44	3.44	—	—	—	—	—	1.574	—	—
(NH ₃) ₂ Py(Cl ₂) ₂ Pt	362.23	3.504	4.89	—	—	—	1.816	1.779	1.534	-32°	2.917
H _x C ₆ Pt	362.23	2.693	3.62	—	—	—	1.817	1.732	1.653	-86°	3.031
NH ₃ Cl ₂ Pt	332.20	—	5.25	—	—	—	>1.780	>1.780	1.778	—	—
NH ₃ Py(NO ₂) ₂ Pt	383.32	2.677	3.21	—	—	—	1.750	1.696	1.624	-78°	2.856
NH ₃ Py(No ₂) ₂ ClPt	372.78	2.592	3.69	—	—	—	1.785	1.740	1.595	—	2.900
(NH ₃ Cl) ₂ Pt	—	—	4.73	—	—	—	1.780	1.76	1.745	—	3.105
(NH ₃) ₂ NO ₂ BrPt	355.18	4.026	4.43	—	—	—	1.849	1.822	1.778	—	3.298
NH ₄ Pt(NH ₃) ₂ Cl ₃	336.68	2.964	5.44	—	—	—	1.762	1.662	1.576	—	2.756
NH ₄ Pt(C ₆ H ₅ Cl) ₃	347.68	2.874	4.70	—	—	—	1.78	1.724	1.595	—	2.890
K ₂ [PtCl ₃] ₂ G ₄ H ₆	735.46	3.284	4.23	—	—	—	1.750	1.724	1.675	—	2.915
K ₂ PtCl ₄	—	—	415.26	3.382 [3]	7.66	—	1.693	1.548	—	—	—
K ₂ (NO ₂) ₄	—	—	457.47	3.291	5.46	—	1.67	1.644	1.573	—	2.654
[NH ₃] ₄ Pt[PtCl ₄]	600.42	3.90 [1]	6.99	—	>1.853	1.770	—	—	—	—	3.331
[NH ₃] ₄ Pt[Pt(NO ₂) ₄]	642.64	3.51	5.58	—	—	—	1.78	—	1.71	—	—
NH ₃ C ₆ NH ₃ NO ₂ Pt	310.74	3.601	4.95	—	—	—	>1.785	1.78	1.76	—	3.468

Таблица 2

В. Соединения четырехвалентной платины

Формула	<i>M</i>	ρ	α	<i>N</i>	N_{ω}	N_3	N_g	N_m	N_p	$\pm 2V$	N^2
$(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl})_6$	444.07	3.065[5]	6.35	1.8	—	—	—	—	—	—	3.240
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{Cl}_6)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	486.18	3.474[3]	6.68	1.824	—	—	—	—	—	—	3.329
$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	371.13	3.420	5.70	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	371.13	3.508	5.16	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	392.23	3.286	5.00	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}\cdot\text{H}_2\text{O}$	410.25	3.010	5.45	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	405.19	2.927	4.65	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{P}(\text{ICl})_2$	422.22	2.538	7.04	1.720	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{P}(\text{ICl})_3$	385.76	2.866	10.82	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}_2\text{P}(\text{ICl})_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}_2\text{P}(\text{ICl})_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{P}(\text{ICl})_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2\text{P}(\text{ICl})_4$	439.25	2.555	8.87	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2(\text{OOH})_2\text{Pt}$	366.24	3.417	13.64	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	334.24	3.277	5.10	—	1.81—1.78	—	—	—	—	—	—

затели преломления определялись для линии натрия *D*, поэтому и приведенные значения молярной рефракции относятся к этой же длине волны.

В органической химии принято обычно оперировать понятием атомной рефракции. Из постоянных значений атомной рефракции различных атомов и групп аддитивно слагается молекулярная рефракция соединений. В неорганической химии Фаянсом и его школой введены ионные рефракции, из которых аддитивно слагаются рефракции различных солей. Полвека тому назад Н. С. Курнаков [6] сделал попытку определить атомную рефракцию платины из показателя преломления водных растворов нескольких комплексных соединений и пришел к заключению, что значение ее различно в разных соединениях. Недавно (в 1939 г.) Спаку и Поппер [7] рассчитали атомную рефракцию серы в разных неорганических соединениях и также получили для нее различные значения. Моя попытка определить атомную рефракцию платины из рефракции ионов определенного результата.

Отсутствие постоянного значения для атомной рефракции само по себе уже говорит о различном характере химической связи в различных соединениях одного и того же элемента. Строго говоря, постоянства атомной рефракции нет и в органических соединениях: различные ее значения для трех видов кислорода, трех видов аминного азота, экзальтация рефракции при двойной и тройной связях и прочее так

же есть не что иное, как неявное отсутствие постоянства атомной рефракции при изменении типа химической связи. Понятие атомной рефракции чисто формально и не имеет под собою реального физического смысла. Поэтому будет более целесообразно делить молярную рефракцию на рефракции связевые, как то было предложено в свое время Фаянсом и Кнорром [8] и независимо от них Ч. Ф. Смайсом [9]. Связевая рефракция есть мера смещаемости образующих связь электронов, и ее расчет, можно думать, позволит глубже изучить вопрос оценки характера связи.

Если пересчитать опытные данные Н. С. Курнакова по формуле Лорентц-Лоренца, то оказывается, что молекулярная рефракция для комплексного соединения в растворе и в кристалле имеет близкие значения. Иллюстрирую сказанное двумя примерами (табл. 3).

Таблица 3
Молекулярная рефракция для линии D натрия

Формула	Из измерений	
	в водном растворе	в кристаллическом состоянии
$(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2 \dots \dots \dots$	43.21	$47.46 - 3.72 = 43.74$
$\text{K}_2\text{PtCl}_4 \dots \dots \dots$	46.81	44.51

Далее, пользуясь хорошо известными значениями ионных рефракций для ионов аммония, калия, натрия и хлора, можно рассчитать значения ионных рефракций для ряда комплексных ионов. Результаты такого расчета приведены в табл. 4. При расчете ионных рефракций из хлороплатината натрия и дихлоротетрамминоплатината я воспользовался данными Н. С. Курнакова.

Таблица 4

Рефракции комплексных ионов

I. $[\text{Pt}(\text{Cl}_6)]^{--}$ из $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \dots \dots \dots$	44.51 - 4.24 = 40.27	40.39	
» $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4 \dots \dots \dots$	$48.77 - 8.26 = 40.51$		
II. $[\text{Pt}(\text{Cl}_6)]^-$ из $\text{K}_2\text{PtCl}_6 \dots \dots \dots$	$61.94 - 4.24 = 57.70$	57.0	
» $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \dots \dots \dots$	$60.69 - 0.914 = 59.78$		
» $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl}_6) \dots \dots \dots$	$61.16 - 8.26 = 52.90$		
III. $[\text{Pt}(\text{NO}_2_4)]^-$ из $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \dots \dots \dots$	$49.90 - 4.24 = 45.66$		
IV. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$	$47.46 - 3.72 = 43.74$		
V. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{++++}$ из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 \dots \dots \dots$	$43.74 - 18.60 = 25.14$		
VI. $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]^{+++}$ из $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \dots \dots \dots$	$68.33 - 4 \times 9.30 = 31.13$		
VII. $[\text{Pt}(\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4]^{++}$ из $[\text{Pt}(\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2 \dots \dots \dots$	$64.43 - 3 \times 9.30 = 36.53$		
» $[\text{Pt}(\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4)(\text{NO}_3)_2 \dots \dots \dots$	$57.53 - 2 \times 9.30 = 38.93$		
		$60.90 - 2 \times 11.0 = 38.90$	

Октаэдрическая структура иона $[\text{PtCl}_6]$ [5, 10] и квадратная структура ионов $[\text{PtCl}_4]$ [11] и $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]^{++}$ [2], предусматриваемая теорией Вернера, как известно, доказана рентгенографически. Поэтому, исходя из симметрического расположения атомных ядер в этих ионах, нужно принять равнозначность всех связей Pt — Cl в $[\text{PtCl}_6]$ -ионе и соответственно

(Pt Cl_4)-ионе, а также равнотенность всех связей $\text{Pt} - \text{N}$ в $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}]$ -ионе. Отсюда делением ионной рефракции на соответствующее равное число частей можно получить значения связевых и групповых рефракций. Однако такой прием приложим лишь в том случае, если все атомы, симметрично окружающие центральный атом в комплексном ионе, одинаковы. Если же в молекуле или кристалле не все адденты идентичны, как то имеет место, напр., в соли Косса, то едва ли можно a priori утверждать, что рефракция всех трех связей $\text{Pt} - \text{Cl}$ одинакова, так как два атома хлора находятся в транспозиции друг к другу, а третий хлор в транспозиции имеет группу амиака. Замена же одного трансзаместителя на другой может, конечно, иметь следствием изменение в характере связи, а значит и в значении рефракции связи $\text{Pt} - \text{Cl}$. Поэтому, мне кажется, более правильным делить молекулярную рефракцию на первых шагах не по отдельным связям, а по группам связей, расположенных по координатам Вернера. Результаты такого именно деления приведены в табл. 5.

Таблица 5
Значения связевых рефракций

Соединения двухвалентной платины			Соединения четырехвалентной платины		
№ по пор.	Группа	R	№ по пор.	Группа	R
1	$\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$	20.8	1	$\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$	19.0
2	$\text{O}_2\text{N} - \text{Pt} - \text{NO}_2$	22.83	2		
3	$\text{H}_3\text{N} - \text{Pt} - \text{NH}_3$	12.57	3	$\text{H}_3\text{N} - \text{Pt} - \text{NH}_3$	10.38
4	$\text{H}_3\text{N} - \text{Pt} - \text{Cl}$	16.88	4	$\text{H}_3\text{N} - \text{Pt} - \text{Cl}$	15.77
5	$\text{H}_3\text{N} - \text{Pt} - \text{NO}_2$	18.49	5	$\text{H}_3\text{N} - \text{Pt} - \text{NO}_2$	17.04
6	$\text{Cl} - \text{Pt} - \text{NO}_2$	23.2	6		
7	$\text{Cl} - \text{Pt} - \text{C}_2\text{H}_4$	21.7	7		
			8	$\text{Cl} - \text{Pt} - \text{NH}_2$	17.11
			9	$\text{HOO} - \text{Pt} - \text{OOH}$	15.12

Результаты такого именно деления приведены в табл. 5. Связевая рефракция координаты $\text{Cl} - \text{Pt}^{\text{II}} - \text{Cl}$ получена из ионной рефракции хлороплатинитного иона. Ее интересно сравнить с рефракцией соединения первого порядка — платохлорида. Взяв для него рефрактометрические данные Мэя [12] и значение плотности по Р. Клеменсу [3], я получил для молекулярной рефракции значение 21.68 см^3 . Рефракция координаты $\text{Cl} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{Cl}$ получена из ионной рефракции хлороплатинатного иона. Для координаты $\text{O}_2\text{N} - \text{Pt} - \text{NO}_2$ значение связевой рефракции получено из ионной рефракции платонитритного иона. Рефракция координат $\text{H}_3\text{N} - \text{Pt}^{\text{II}} - \text{NH}_3$ и $\text{H}_3\text{N} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{NH}_3$ оценена из ионных рефракций платотетрамминового и платогексамминового ионов. Из рефракции хлорида Пейроне и бисамминонитроплатины получаем еще значения групповых рефракций для координат $\text{H}_3\text{N} - \text{Pt}^{\text{II}} - \text{Cl}$ и $\text{H}_3\text{N} - \text{Pt}^{\text{II}} - \text{NO}_2$. В основе всех этих расчетов лежит предположение об аддитивном строении молекулярной рефракции. Однако приложимость принципа аддитивности к рефракции комплексных соединений, естественно, нуждается еще в проверке. С этой целью приводится табл. 6. В ней сопоставлены вычисленное и опытное значения молярной рефракции для хлорида второго основания Рейзе, трансдинитрита и аммиачной соли Косса. Соответствие расчетного значения с экспериментальным достаточно удовлетворительно. Это дает основание продолжить расчет групповых рефракций (табл. 5).

Из молярной рефракции хлорида хлоропентаммина получено значение групповой рефракции для координаты $\text{H}_3\text{N} - \text{Pt}^{\text{VI}} - \text{Cl}$, а из соли Бломстранда — рефракция для координаты $\text{H}_3\text{N} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{NO}_2$; исходя из ре-

Таблица 6

Формула	$R_{\text{выч.}}$	$R_{\text{оп.}}$
$[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$	$12.56 + 20.8 = 33.36$	33.56
$[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$	$12.57 + 22.82 = 35.38$	35.75
$(\text{NH}_3) [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$	$16.88 + 20.8 + 4.13 = 41.81$	41.94
$[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$	$15.77 \times 2 + 19.0 = 50.54$	—
$[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}]$	$19.0 \times 2 + 15.77 = 53.77$	—

фракции нитрохлоридов, получено значение для рефракции координаты $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{NO}_2$ и т. д.

Упомяну еще лишь об одной проверочной операции. Из молекулярной рефракции хлорида Гро можно вычислить значение групповой рефракции для координаты $\text{Cl} - \text{Pt}^{\text{IV}} - \text{Cl}$. Оно оказывается равным 18.15 см^3 , что достаточно убедительно согласуется со значением, полученным из хлороплатинатов.

Количество примеров можно значительно увеличить, но и сказанного достаточно для того, чтобы утверждать, что молярная рефракция комплексных соединений в кристаллическом состоянии аддитивно слагается из связевых и ионных рефракций.

Сравним полученные значения групповых рефракций.

Прежде всего, сопоставим рефракции $\text{Cl} - \text{Pt}^{\text{II}}$ — Cl и $\text{Cl} - \text{Pt}^{\text{IV}}$ — Cl координат. Очевидно, что электроны, образующие связь $\text{Pt} - \text{Cl}$, в хлороплатинатах заметно подвижнее тех же электронов в хлороплатинатах. Такое заключение согласуется с химическим поведением названных соединений. Аналогичное заключение мы должны сделать и о связях $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{N}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}} - \text{N}$ как в аммино-, так и в нитропроизводных.

Далее, сравним значения рефракций для следующих трех координат: $\text{Cl} - \text{Pt} - \text{Cl}$, $\text{O}_2\text{N} - \text{Pt} - \text{NO}_2$ и $\text{O}_2\text{N} - \text{Pt} - \text{Cl}$. Рефракция нитрохлоридной координаты не лежит между двумя другими значениями, а заметно превышает то и другое. И это не случайно. В транснитрохлоридах связь между платиной и хлором неравноцenna со связью $\text{Pt} - \text{Cl}$ в хлороплатинатах. И. И. Черняев [13], получивший и изучивший нитрогалогениды, показал, что в трансизомерах подвижность галогена настолько велика, что эти соединения, формально существующие быть отнесенными к незелектролитам, фактически в водном растворе ведут себя, как «полузелектролиты». И эта их особенность — значительный вес ионного состояния связи $\text{Pt} - \text{Cl}$ — проявляется и в кристаллическом состоянии повышенным значением связевой рефракции нитрохлоридной координаты. На этом примере можно видеть, как оказывается на величине связевой рефракции различное трансвлияние аддендов.

Показатели преломления изомерных диамминов Клеве и Жерара оказались очень высокими и не могли быть точно измерены. Установлено лишь, что они выше 1.85. Табулированные значения связевых рефракций можно использовать для вычисления молекулярной рефракции этих соединений. Она должна быть равна:

$$15.77 \times 2 + 19.0 = 50.54 \text{ для соли Клеве}$$

$$\text{и } 19.0 \times 2 + 15.77 = 53.77 \quad \text{« « Жерара.}$$

Если принять эти значения за правильные и, исходя из них, вычислить усредненный показатель преломления, то оказывается, что он должен равняться

$$N=1.90 \text{ у соли Клеве,}$$

$$N=2.03 \text{ » } \text{Жерара,}$$

т. е. действительно выше, чем 1.85 (пределное значение нашей шкалы).

Наконец, полученные значения групповых рефракций можно применить еще в одном направлении, именно для определения молекулярного веса комплексных соединений. В самом деле, если молекулярная рефракция соединения может быть вычислена из связевых рефракций, а плотность и показатели преломления для данного соединения известны, то не представляет никакого труда получить из уравнения Лорентц-Лоренца величину молекулярного веса соединения. В качестве примера возьмем случай зеленой соли Магнуса. Из способа получения и реакций это соединение должно иметь формулу $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$ с молекулярным весом 600.42. Тогда молекулярная рефракция ее должна составиться как сумма ионных рефракций платотетрамминового и хлороплатинитного ионов, т. е. должна быть равна:

$$R = 41.6 + 25.14 = 66.74 \text{ см}^3.$$

Остальные необходимые данные помещены в табл. 1. Отсюда:

$$M = R \cdot \rho \cdot \frac{N^2 + 2}{N^2 - 1} = \frac{66.74 \times 3.90}{0.437} = 595.6.$$

Учитывая, что прямое определение молекулярного веса по обычным методам для комплексных соединений нередко затруднительно, нельзя не признать, что рефрактометрический метод при условии достаточной табулированности связевых рефракций в ряде случаев может оказаться полезным.

Приведенным расчетом групповой рефракции координат поставленная задача остается до конца не решенной. Представляло бы несомненный интерес пойти дальше и рассчитать связевые рефракции Pt—N как в аммино, так и в нитропроизводных, а также сравнить их значение в аммино-алкиламино-, пиридино- и других гетероамминных соединениях. Однако такое полное решение наталкивается на ряд затруднений. Для определения связевой рефракции Pt—N, скажем, в аммиачных комплексных соединениях, можно было бы, на первый взгляд, вычесть из групповой рефракции $\text{H}_3\text{N} — \text{Pt}$ уточненное значение рефракции связи H—N, определенной из молярной рефракции аммиака. Но такой подход был бы совершенно неправилен. Лишь в принятой нами номенклатуре комплексных соединений и в написании их формул ион двух- или четырехвалентной платины соединен с тем или другим количеством молекул аммиака; в действительности же валентное состояние азота в комплексном соединении не тождественно ни с его валентным состоянием в молекуле аммиака, ни с его валентным состоянием в ионе аммония. Сравнение хотя бы линий спектра Рамана у ряда комплексных соединений с Раман-спектром аммиака и аммонийных солей заставляет признать, что валентное состояние азота в аммиакатах занимает промежуточное положение между его валентными состояниями в аммиаке и аммонийном ионе. То же самое, конечно, имеет место и по отношению к пиридиновым комплексным соединениям по сравнению с чистым пиридином и пиридонием, а равно и в других аналогичных случаях. Валентное же состояние оказывается на величине связевой рефракции. Так, рефракция связи H—N в аммиаке равна $\frac{5.66}{3} = 1.88 \text{ см}^3$.

а в аммонии — $\frac{4 \cdot 13}{4} = 1.03$ см³. Эти два значения отличаются друг от друга почти на 100 %. Имеющиеся в литературе измерения Раман-спектров комплексных соединений немногочисленны и главным образом проведены на водных растворах. Для комплексных же соединений наиболее характерным является кристаллическое состояние.

Поэтому для дальнейшего продвижения в затронутой мною области необходимо не только накопление опытного материала в исследованном мною направлении, но и широкая постановка изучения Раман-спектра и инфракрасных спектров в ближней и дальней их частях кристаллов комплексных соединений.

Переходу к диэлектрическим свойствам комплексных соединений платины.

Располагая усредненными значениями диэлектрической постоянной и зная плотность кристаллов, мы можем в первом приближении воспользоваться для расчета диэлектрической поляризации формулой Клаузиуса-Мосotti. Полная поляризация для кристаллов, исключая случаи, когда в них имеет место свободное вращение тех или иных составных частей, слагается из электронной и атомной поляризации. Мы не сделаем очень крупной ошибки, если на первых порах примем за электронную поляризацию молярную рефракцию для линии D натрия. Таким путем мы приблизенно можем определить величину атомной поляризации и коэффициента ионности рассмотренных нами комплексных соединений. Результаты подсчета всех этих величин даны в табл. 7 и 8. Разберем их.

Таблица 7

Коэффициент ионности комплексных соединений платины

А. Соединения двухвалентной платины

Формула	M	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	$\frac{N^2-1}{N^2+2}$	P	R	P_A	ζ
	ρ						
(NH ₃ Cl) ₂ Pt	80.31	0.585	0.420	46.99	33.76	13.23	1.392
(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	80.44	0.527	0.419	42.22	33.56	8.66	1.258
(NH ₃) ₂ PtCl ₂ ·H ₂ O	137.08	0.752	0.346	103.1	47.46	55.6	2.172
(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt	91.30	0.596	0.405	54.39	36.98	17.41	1.471
NH ₂ ClC ₂ H ₅ ClPt	92.82	0.499	0.404	46.33	37.55	8.78	1.234
(NH ₄) ₂ PtCl ₄	131.50	0.678	0.370	89.42	48.77	40.65	1.834
(NH ₃) ₂ NO ₂ ClPt	84.93	0.558	0.419	47.40	35.63	11.77	1.331
(PyCl) ₂ Pt		0.480	0.387				1.242
Py ₂ Cl ₂ Pt		0.449	0.390				1.149
(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	91.69	0.565	0.390	51.77	35.75	16.02	1.448
NH ₃ PyCl ₂ Pt	134.51	0.466	0.404	62.71	54.30	8.41	1.156
Hx ₂ Cl ₂ Pt		0.586					
NH ₃ Py(NO ₂) ₂ Pt	143.19	0.424	0.382	60.74	54.73	6.01	1.110
NH ₃ PyNO ₂ ClPt	143.82	0.473	0.388	67.99	55.77	12.22	1.219
(N ₂ H ₄ Cl) ₂ Pt		0.554	0.412				
(NH ₃) ₂ NO ₂ BrPt	88.22	0.533	0.434	47.06	38.27	8.79	1.230
NH ₄ PtNH ₃ Cl ₃	113.59	0.595	0.369	67.60	41.94	25.66	1.612
NH ₄ PtC ₂ H ₄ Cl ₃	121.0	0.552	0.386	66.81	46.76	20.05	1.429
K ₂ [PtCl ₃] ₂ ·C ₄ H ₆]	223.95	0.519	0.393	116.11	88.09	28.02	1.318
K ₂ PtCl ₄	122.79	0.689	0.362	84.65	44.51	40.14	1.902
K ₂ Pt(NO ₂) ₄	139.0	0.598	0.355	83.10	49.40	33.70	1.616
[(NH ₃) ₄ Pt][PtCl ₄]	153.9	0.666	0.437	102.6	67.32	35.3	1.524
[(NH ₃) ₄ Pt][Pt(NO ₂) ₄]	183.1	0.604		110.63			
NH ₃ CINH ₃ NO ₂ Pt	86.226	0.568	0.419	49.01	36.17	12.84	1.355

Таблица 8

Б. Соединения четырехвалентной платины

Формула	$\frac{M}{\rho}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	$\frac{N^2-1}{N^2+2}$	P	R	P_A	ζ
$(NH_3)_2PtCl_6$	144.88	0.641	0.427	92.83	61.94	30.89	1.49
K_2PtCl_6	139.95	0.654	0.437	91.58	61.16	30.42	1.497
$(NH_3Cl)_2Cl_2Pt$	108.52	0.610	—	66.24	(50.54)	(15.70)	(1.311)
$(NH_3)_2Cl_4Pt$	105.80	0.581	—	61.47	(53.77)	(7.70)	(1.143)
$(NH_3)_2Cl_2(NO_2)_2Pt$	119.36	0.571	—	68.21			
$(NH_3NO_2)_2Cl_2Pt \cdot H_2O$	136.30	0.597	0.417	81.41	56.81	24.60	1.433
$(NH_3)_4Cl_2PtCl_2$	138.43	0.668	0.416	92.49	57.53	34.96	1.608
$(NH_3)_5ClPtCl_3$	163.15	0.705	0.395	115.07	64.43	50.64	1.786
$(NH_3)_4NH_2ClPtCl_2$	134.60	0.766	0.419	103.10	56.63	46.63	1.826
$(NH_3)_4NH_2Cl \cdot PtCl_2$		0.724					
$(NH_3)_6PtCl_4$	171.92	0.808	0.397	138.94	68.33	70.61	2.033
$(NH_3Cl)_2(OOH)_2Pt$	117.50	0.577	0.397	67.85	46.66	21.19	1.454
$(NH_3Cl)_2(OH)_2Pt$	102.0		(0.431 — 0.419)		(44.0 — 42.8)		

Прежде всего остановимся на величине ДК у членов хлорамминового ряда (табл. 9). Легко видеть, что в переходных рядах у соединений как четырехвалентной, так и двухвалентной платины ДК проявляет ясную тенденцию к правильному изменению: у гексаммина и, соответственно, у тетраммина они наивысшие, затем они постепенно убывают, проходят через минимум у неэлектролитов и увеличиваются вновь, по мере роста числа ионов в соединении. Оба ряда, к сожалению, еще не полны: в ряду соединений четырехвалентной платины не измерены ДК для триаммина и второй соли Косса, а в ряду двухвалентной платины — для триаммина. Нужно ожидать, что ДК у этих трех соединений будет около 6. В. М. Езучевская и я поставили себе ближайшей задачей подтвердить это экспериментально.

Характер изменения ДК в переходных рядах напоминает изменение молекулярной электропроводности, показанное Вернером и Миолатти. Однако, непосредственное сравнение ДК у разных кристаллов само по себе еще мало характерно, так как на этой величине сильно сказывается влияние плотности. Гораздо интереснее сравнить различные значения молекулярной поляризации. Это сделано на той же табл. 9. Полная электронная и атомная поляризации, а равно и коэффициент ионности членов переходных рядов показывают в общем тот же характер изменения, что и диэлектрическая постоянная. Особенно нужно отметить то, что изменения атомной поляризации наиболее резки. Если сравнить минимальные и максимальные значения электронной поляризации, то она варьирует в пределах 30—50% от наименьшего значения, тогда как максимальное значение атомной поляризации отличается от минимального в 6—10 раз. Так, например P_E гексаммина равна 68.33, а P_E соли Клеве — 50.54, в то время, как P_A гексаммина — 70.61, а P_A соли Клеве — 15.70, а соли Жерара всего 7.70 см³. Точно также P_E тетраммина 47.46, а P_E хлорида II основания Рейзе — 33.56, тогда как P_A тетраммина 55.6, а соли Рейзе лишь 8.66. Таким образом, к изменению типа комплексного соединения наиболее чувствительной оказывается атомная поляризация. В этом, конечно, нет чего-либо неожиданного. Ведь именно атомная поля-

Таблица 9

Платиновые соединения хлораммивого ряда

№ по пор.	Формула	ε	P_A	ζ	№ по пор.	Формула	ε	P_A	ζ
1	$(\text{NH}_3)_6\text{PtCl}_4 \dots$	13.64	70.61	2.033	1	$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	10.1	55.6	2.172
2	$(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\text{Pt}(\text{Cl}_3) \dots$	8.18	50.64	1.786		$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{Cl}_2) \dots$	6.59		
3	$(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{Cl}_2) \dots$	7.04	34.96	1.608	2	$(\text{NH}_3)_3\text{Cl}\text{Pt}(\text{Cl}) \dots$			
4	$(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{Cl}) \dots$				3	$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt} \dots$	4.34	8.66	1.258
5	$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt} \dots$	5.16 (7.70)	(1.143)			$(\text{NH}_3)_3\text{Pt} \dots$	5.23	13.23	1.392
6	$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt} \dots$	5.70 (15.70)	(1.311)		4	$\text{NH}_3\text{Cl}_3\text{PtNH}_4 \dots$	5.41	25.66	1.612
7	$\text{NH}_3\text{Cl}_5\text{PtK} \dots$				5	$\text{Cl}_4\text{PtK}_2 \dots$	7.66	40.14	1.902
	$\text{Cl}_6\text{PtK}_2 \dots$	6.68	30.42	1.497		$\text{Cl}_4\text{Pt}(\text{NH}_4)_2 \dots$	7.36	40.65	1.834
	$\text{Cl}_6\text{Pt}(\text{NH}_4)_2 \dots$	6.35	30.89	1.499					

ризация генетически связана с собственными колебаниями внутри кристаллической решетки: неудивительно поэтому, что как раз на ней всего резче и отражается изменение числа и рода колебаний.

Полная поляризация и суммарный коэффициент ионности в этом смысле менее характерны.

Можно думать, что атомная поляризация комплексных соединений складывается также аддитивно из отдельных частей, отвечающих соответствующим внутримолекулярным колебаниям. Но если сравнительно легко удалось разложить молекулярную рефракцию на ее связевые части, то подобное разделение атомной поляризации сейчас гораздо более трудно, так как, к сожалению, необходимых для этого рентгеноструктурных и спектральных данных почти нет. Кроме того, для этой цели нельзя, конечно, просто приравнять молярную рефракцию для линии D натрия к

Таблица 10

Диэлектрическая поляризация изомерных ионов платины

Формула	ε	$\frac{M}{\rho}$	P	P_E	P_A	ζ
$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt} \dots$	5.23	80.31	46.99	33.76	13.23	1.392
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt} \dots$	4.34	80.14	42.22	33.56	8.66	1.258
$(\text{NH}_3)\text{NC}_2\text{Pt} \dots$	5.42	91.30	54.39	36.98	17.41	1.471
$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt} \dots$	4.89	91.69	51.77	35.75	16.02	1.448
$\text{NH}_3\text{CINH}_3\text{NO}_2\text{Pt} \dots$	4.95	86.23	49.01	36.17	12.84	1.355
$(\text{NH}_3)_2\text{ClNO}_2\text{Pt} \dots$	4.79	84.93	47.40	35.63	11.77	1.331
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt} \dots$	5.70	108.52	66.24	(50.54)	(15.70)	(1.311)
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt} \dots$	5.16	105.80	61.47	(53.77)	(7.70)	(1.143)

электронной поляризации, а необходимо подробно изучить оптическую дисперсию кристаллов. Полезно также было бы получить данные о некоторых других свойствах этих кристаллов и, в частности, о их сжимаемости. Лишь только тогда можно надеяться перейти к расчету связевого коэффициента ионности, связевого момента и величины эффективного заряда.

Таким образом, с определенностью вырисовывается совершенно на- зревшая необходимость быстрейшего развертывания работ, направленных к изучению структуры кристаллов комплексных соединений, оптической дисперсии, инфракрасных и Раман-спектров и их механических свойств.

В заключение остановимся на сопоставлении диэлектрических ха- рактеристик у цис- и трансизомеров.

ДК изомеров сопоставлены на табл. 10. Во всех случаях ДК цисфор- мы выше ДК трансформы. То же самое имеет место и у органических цис- трансизомеров. Для примера назову:

		ДК	$\mu \times 10^{-18}$	
Дихлорэтилен [14]	Цис	9.22	1.89	(1.81) [15]
	Транс	2.25	0	(0.77) [15]
Диодэтилен [14]	Цис	4.46	0.76	
	Транс	3.19	0	

Подобные отношения показывают и цис-трансизомерные азобен- золы [16].

Точно также и коэффициент ионности цисформ выше коэффициента ионности трансформ.

Если обратиться теперь к сравнению величин поляризации, то невольно обращает на себя внимание резкая разница в значениях атомной поляризации при почти равных значениях молярной рефракции. Атомная поляризация цисформ много выше атомной поляризации трансформ.

У трансформ, очевидно, мы имеем большую жесткость системы связей в кристалле. Наоборот, в решетке цисизомеров приходится допустить большую свободу связей, обусловленную наличием периодических качаний их, отсутствующих или подавленных в решетке трансизомеров. Этим, может быть, объясняется и меньшая растворимость в воде трансдиамминов и их большая термическая устойчивость.

Исходя из диэлектрических свойств изомерных соединений, в спектре цисформ нужно ожидать линии, отсутствующие в спектре трансформ.

ЛИТЕРАТУРА

- Якишин М. М. ДАН СССР, **32**, № 8, 554—7 (1941).
- Cox E. G. J. Chem. Soc. (London), 1912—1920 (1932).
- Klemens R. Z. anorg. Chemie, **164**, 199 (1927).
- Cox E. G., Pinkard F. W., Wardlaw W. a. Preston G. R. J. Chem. Soc. (London), 2527—2535 (1932).
- Wyckoffa. Posnjak. J. Am. Chem. Soc., **43**, 2292 (1921).
- Куранков Н. С. ЖРФХО, **25**, 565 (1893); J. prakt. Chem., **52**, 539 (1895); Собрание избранных работ, т. I, 43—46 (1938).
- Spach G. und Popper E. Z. physik. Chemie (A), **184**, 367—372 (1939).
- Fajans K. und Knorr C. A., Ber., **59**, 249—265 (1926).
- Smyth C. P. Phil. Mag., **50**, 361, 715 (1925); C. Z. II, 1921 (1925); I, 826 (1926).
- Scherer P. und Stöll P. Z. anorg. Chemie, **121**, 319 (1922).
- Dickinson R. G. J. Am. Chem. Soc., **44**, 2404—2411. (1922).
- Landolt-Bornstein I доп. том, табл. 170 b, стр. 488. A. Mey. Diss., Leipzig (1906).
- Черняев И. И. и Хорунженков С. И. Изв. Инст. по изучению платины, **7**, 98—112 (1929).
- Ergela J. et Lepingle M. Bull. de l'Acad. Roy. Belg., 150—156 (1925).
- Tamamushi B., Akiyama H. a. K. Ishii K. Z. Elektrochemie, **47**, 340—345 (1941).
- Hartley G. S. and LeFèvre M. I. W. J. Chem. Soc. (London), 531—535 (1939).